

REPUBLIQUE FRANCAISE

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



#3

PCT/FR 00 / 0 036 0

REC'D	08 MAR 2000
WIPO	PCT

BREVET D'INVENTION

09/913838

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **28 FEV. 2000**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **18 FEV 1999**
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **99 02011**
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **75**
DATE DE DÉPÔT **18 FEV. 1999**

1 **NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE**
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Alain WERNER
RHODIA SERVICES
Direction de la Propriété Industrielle
25, quai Paul Doumer
92408 COURBEVOIE CEDEX

n° du pouvoir permanent **11/02/1998** références du correspondant **R 99017/AW** téléphone **01 47 68 02 38**

2 **DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle**

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire
☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen
☐ demande initiale ☐ brevet d'invention

Établissement du rapport de recherche

☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui ☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

Procédé de préparation de latex par (co)polymérisation en émulsion de monomères éthyléniquement insaturés, avec suivi direct en ligne par spectroscopie Raman

3 **DEMANDEUR (S)** n° SIREN **6 4 2 0 1 4 5 2 6**

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

RHODIA CHIMIE

Forme juridique

Nationalité (s) **Française**

Adresse (s) complète (s)

25, quai Paul Doumer
92408 COURBEVOIE CEDEX

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 **INVENTEUR (S)** Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 **RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES**

☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 **DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE**

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 **DIVISIONS**

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 **SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE**

(nom et qualité du signataire)

Alain WERNER

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

AD

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9902011

R 99017/AW

TITRE DE L'INVENTION :

Procédé de préparation de latex par (co)polymérisation en émulsion de monomères éthyléniquement insaturés, avec suivi direct en ligne par spectroscopie Raman

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

RHODIA CHIMIE
25, quai Paul Doumer
92408 COURBEVOIE CEDEX
France

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

AGNELY Mathias
9, rue de Rungis
75013 PARIS - France

AMRAM Bruno
25, rue Pierre et Marie Curie
Bâtiment A
94200 IVRY-sur-SEINE - France

ARMITAGE Phil D.
Amezketta, 13
Piso 7A
20010 DONOSTIA / SAN SEBASTIAN - Espagne

CHARMOT Dominique
10, rue Colette Audry
93310 LE PRE-SAINT-GERVAIS - France

DROCHON Bruno
8, place Georges Pompidou
93160 NOISY-LE-GRAND - France

PERE Eve
10, route de Pau
64800 ARROS-NAY - France

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature(s) du (des) demandeur(s) ou du mandataire


Alain WERNER

Courbevoie, le 18 février 1999

**PROCEDE DE PREPARATION DE LATEX PAR (CO)POLYMERISATION
EN EMULSION DE MONOMERES ETHYLENIQUEMENT INSATURES,
AVEC SUIVI DIRECT EN LIGNE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN.**

5

La présente invention a pour objet un nouveau procédé de préparation de latex par (co)polymérisation en émulsion de monomères éthyléniquement insaturés, dans lequel le suivi direct en ligne de la (co)polymérisation est effectué par spectroscopie Raman.

10 Les compositions à base de latex susceptibles d'être obtenus par le procédé de (co)polymérisation en émulsion dont le suivi en ligne est réalisé par spectroscopie Raman, constituent le deuxième objet de l'invention.

Enfin, le troisième objet de l'invention concerne un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé précité, ce dispositif comprenant un réacteur, au moins une sonde optique, un spectromètre Raman, des fibres optiques, un calculateur et un automate de
15 régulation.

Les compositions à base de latex sont utilisées dans de nombreuses industries notamment dans celles des peintures, des revêtements, des adhésifs, des textiles, et du couchage de papier. Parmi les procédés de préparation de latex, la (co)polymérisation en émulsion est le procédé le plus couramment utilisé.

20 Les propriétés du (co)polymère formant le latex sont étroitement liées à sa composition chimique globale, mais également à ses caractéristiques macromoléculaires telles que la microstructure des chaînes, leur hétérogénéité de composition chimique, leur distribution en masse moléculaire, et la fraction de (co)polymère éventuellement réticulé. Les propriétés nécessaires et recherchées sont bien entendu
25 différentes selon le domaine d'application des latex. A titre d'exemples, les propriétés recherchées sont pour le couchage du papier, la résistance à l'arrachage sec, la résistance à l'arrachage humide et la résistance au cloquage des papiers couchés, pour l'enduction de tapis et moquettes, la résistance mécanique et la souplesse, pour les adhésifs, le pouvoir adhésif et la résistance au cisaillement, pour les peintures, la
30 résistance à l'abrasion humide, la résistance au collage (*blocking*) et la température de filmification.

Il est donc important de pouvoir mettre en oeuvre un procédé pour préparer un latex qui permette d'obtenir celui-ci avec une composition chimique globale prédéfinie à l'avance mais également avec des caractéristiques prédéfinies pour assurer et anticiper
35 son utilisation future dans un domaine d'application.

De ce fait, la reproductibilité du procédé d'une opération à une autre (batch à batch) est un élément clé pour garantir à l'utilisateur du latex un niveau de performance

constant pour celui-ci. La reproductibilité du procédé et la qualité constante du latex obtenu sont garanties en suivant les consignes de procédé et en identifiant les paramètres critiques de celui-ci ; on peut s'aider pour cela, de méthodologie comme la Maîtrise Statistique des Procédés. Pour que celle-ci soit d'autant plus efficace il faut
5 pouvoir disposer d'indicateurs pertinents de la polymérisation et de préférence d'indicateurs mesurables pendant le procédé et non pas après le procédé de façon à pouvoir corriger des situations de dérive. Il existe donc un besoin de disposer d'une technique de suivi en ligne de la polymérisation.

On sait définir les paramètres réactionnels de procédé de préparation de latex par
10 (co)polymérisation pour essayer d'obtenir un latex aux propriétés adéquates en regard de son utilisation : par exemple en définissant les profils de températures et l'addition des réactifs tels que les monomères au cours de la réaction. Ces paramètres réactionnels ainsi définis conduisent généralement à un profil de vitesse de (co)polymérisation qui conditionnent les caractéristiques du latex obtenu.

15 Toutefois, il apparaît qu'au plan industriel le respect des paramètres de procédé (température, profil d'alimentation des monomères, pression, etc..) ne garantit pas une reproductibilité absolue dudit procédé et donc l'obtention de latex de qualités prédéfinies et adéquates en regard de leur future utilisation. En effet le profil de vitesse de réaction peut être affecté par d'autres facteurs tels que les impuretés contenues dans les réactifs
20 [eau, monomère(s), tensio-actif(s), etc.], la fluctuation de vitesse d'agitation, l'état de surface du réacteur, la fluctuation de taille des particules, etc..

Etant donné l'enjeu économique et industriel important des latex, il y a un intérêt très important à disposer d'un procédé optimisé de (co)polymérisation en émulsion pour leur préparation, qui garantit avant tout, à l'utilisateur, un niveau de performance constant
25 conféré par des latex aux propriétés prédéfinies. Un tel procédé doit donc présenter une reproductibilité améliorée.

A ces fins, il a maintenant été mis au point, et c'est ce qui constitue le premier objet de la présente invention, un nouveau procédé optimisé de préparation de latex présentant une reproductibilité améliorée et, en outre, facile à mettre en oeuvre, de coût
30 de fabrication acceptable, et utilisable à échelle industrielle. Ce procédé de préparation par (co)polymérisation en émulsion d'au moins une espèce de monomères éthyléniquement insaturés est effectué par un suivi en continu *in situ* de la (co)polymérisation comprenant les étapes suivantes :

(i) on émet dans l'émulsion un rayonnement lumineux incident compris dans
35 la bande spectral située entre 200 nm et 1400 nm, et de préférence entre 700 nm et 1400 nm,

- (ii) on capte et on transmet à un spectromètre Raman la lumière diffusée par le milieu réactionnel,
- (iii) on détermine le spectre Raman, portant l'énergie de la lumière diffusée en fonction du décalage en longueur d'onde par rapport au rayonnement lumineux incident,
- 5 (iv) on calcule :
- a) soit les intensités (aires ou hauteurs) de raies du spectre spécifiques :
- de monomère(s) libre(s) non (co)polymérisé(s) dans le milieu réactionnel,
 - et du polymère obtenu ;
- 10 b) soit les concentrations de monomère(s) libre(s) non (co)polymérisé(s) dans le milieu réactionnel et du polymère obtenu à partir du spectre Raman à l'aide de méthodes d'analyses spectrales quantitatives, de préférence ces méthodes étant des méthodes chimiométriques multivariées ;
- (v) on calcule ensuite les données de procédé à partir soit des concentrations de monomère(s) libre(s) et du polymère obtenu, soit des intensités (aires ou hauteurs) de raies du spectre spécifiques de monomère(s) libre(s) dans le milieu réactionnel et du polymère obtenu;
- 15 (vi) on compare ces données de procédé avec des données de référence spécifiques du procédé d'obtention du latex aux propriétés prédéfinies ;
- (vii) et on règle les paramètres réactionnels tels que la température, la pression, l'agitation du milieu et l'alimentation en monomères afin de minimiser l'écart entre les données de procédé mesurées en ligne et les données de procédé de référence.
- 20

Dans le cadre de la présente invention, le spectromètre Raman peut être à transformée de Fourier ou à optique dispersive. Selon une variante particulièrement avantageuse, le spectromètre est à transformée de Fourier (FT-Raman).

25

L'une des caractéristiques avantageuses du procédé selon l'invention se situe notamment dans sa mise en oeuvre en continu ne nécessitant aucun prélèvement et/ou préparation d'échantillon au préalable.

30 Une deuxième caractéristique avantageuse du procédé selon l'invention se situe dans la minimisation de sa sensibilité aux inhomogénéités locales éventuelles du milieu au sein du réacteur ; ceci étant dû principalement à la détermination simultanée des intensités de raies ou des concentrations de monomère(s) libre(s) et du polymère obtenu.

35 Une troisième caractéristique avantageuse de l'invention se situe dans l'adaptation parfaite du procédé selon l'invention pour un suivi direct en ligne effectué *in situ*.

Par suivi en ligne, on entend non seulement l'analyse directe en ligne de la (co)polymérisation par récupération de données de procédé calculées en temps réel, mais aussi la régulation en ligne, c'est-à-dire, la régulation des paramètres réactionnels en fonction des données calculées afin d'optimiser le procédé pour obtenir un latex de qualités prédéterminées et adéquates pour son utilisation future.

Plus précisément, pour un latex donné que l'on souhaite obtenir, cette régulation s'opère afin de réduire l'écart au minimum, et de préférence à une valeur proche de zéro, entre les données de procédé et des données de référence, ces données de référence étant déterminées auparavant, et correspondant à celles que l'on observe dans le cas où le procédé est optimisé pour la préparation dudit latex aux qualités prédéterminées et souhaitées. Pour cela, les données de référence sont sélectionnées à partir d'essais expérimentaux conduisant aux latex aux propriétés souhaitées. Ces données de référence sont déterminées par mesure sur des échantillons prélevés en analyse "off-line" ou de préférence en analyse "on-line". Ces données de référence permettent ensuite l'établissement d'une courbe de référence pour ledit latex.

En d'autres termes, le suivi direct en ligne de la (co)polymérisation en émulsion par spectroscopie Raman, traduit dans une première étape, par le biais des spectres traités et transformés en données de procédé, l'état d'avancement de la (co)polymérisation à tout instant. Puis, dans une seconde étape, simultanée ou quasi-simultanée, le suivi direct en ligne de la (co)polymérisation par spectroscopie Raman, permet la régulation des paramètres réactionnels du procédé de (co)polymérisation. Ainsi, le suivi en ligne permet d'améliorer la reproductibilité des procédés de (co)polymérisation et d'obtenir des latex avec des propriétés prédéterminées selon l'objectif souhaité.

Les calculs des données de procédé et des données de référence peuvent être établis selon diverses méthodes. A titre d'exemple, on peut suivre en fonction du temps, les données de procédés mentionnées ci-dessous :

- (a) les intensités de raies du spectre Raman (aires ou hauteurs) spécifiques du monomère(s) et du polymère,
- (b) la concentration en monomère C_m et la concentration en polymère C_p ,
- (c) le rapport entre les intensités de raies Raman (aires ou hauteurs) spécifiques du monomère(s) et les intensités de raies Raman (aires ou hauteurs) spécifiques du polymère,
- (d) le rapport des concentrations entre monomère et polymère C_m/C_p ,

(e) la conversion instantanée définie par $X_i = C_p / (C_p + C_m)$,

(f) la conversion cumulée définie par $X_c = C_p \times V_{tot} / M_{tot}$, où V_{tot} est le volume réactionnel du latex et M_{tot} est la masse de monomère totale engagée dans le procédé.

- 5 Les unités de ces données sont indifférentes ; toutefois, elles doivent être homogènes entre elles.

Selon une variante préférée de l'invention, les données de procédé qui permettent l'établissement de la courbe de référence sont établies à partir de la conversion instantanée X_i et de la conversion cumulée X_c .

- 10 Les données de référence X_i^0 et X_c^0 représentées sous forme d'une courbe $X_i^0 = F(X_c^0)$ sont donc d'abord obtenues à partir d'essais ayant conduit aux caractéristiques souhaitées en vue de l'application future. Sur les essais ultérieurs faisant l'objet du suivi direct en ligne, les valeurs de X_i et de X_c obtenues en temps réel sont comparées à la courbe de référence.

- 15 Lorsqu'un écart est observé entre les données calculées X_i et X_c issues du procédé et les données de référence X_i^0 , X_c^0 , on règle par des actions de corrections sur les paramètres réactionnels de procédé afin de minimiser cet écart et, de ce fait, assurer une meilleure reproductibilité dudit procédé pour un latex donné.

- A titre d'exemple, pour quantifier le gain de reproductibilité apporté par le contrôle en
20 ligne de la polymérisation, il est possible de mesurer l'indice de dispersion (ID) qui détermine l'écart des données de procédé X_i , X_c et les données de référence X_i^0 , X_c^0 , et ce pour une série d'essais de polymérisation. On calculera cet indice de dispersion, qui caractérise la variabilité du procédé en analysant les données selon des méthodes statistiques bien connues telles que décrites dans Draper N.R., Smith H., 'Applied
25 Regression Analysis', Second Edition, Wiley, 1981 ; Bates D.M., Watts D.G., 'Nonlinear Regression Analysis and its Applications', Wiley, 1988 ; et Tomassone R., Lesquoy E., Miller C., 'La Regression, Nouveaux Regards sur une Ancienne Méthode Statistique', Masson, 1983.

- Par (co)polymérisation, on entend désigner aux fins de la présente invention, aussi
30 bien l'homopolymérisation des monomères éthyléniquement insaturés que leur copolymérisation.

La (co)polymérisation en émulsion désigne tout procédé de (co)polymérisation en émulsion, connu par l'homme du métier, mettant en jeu des monomères tels que définis ci-après, en présence d'agents émulsifiants et d'initiateurs de (co)polymérisation.

- 35 La nature des agents émulsifiants et des initiateurs n'est pas critique. Le procédé selon l'invention s'applique à tout procédé de (co)polymérisation en émulsion de

monomères éthyléniquement insaturés en présence des initiateurs et des agents émulsifiants usuels de ces types de (co)polymérisation.

En ce qui concerne les méthodes d'analyses spectrales quantitatives, elles permettent de mesurer les intensités (aires ou hauteurs) de raies spécifiques du spectre ou de déterminer les concentrations de monomère(s) et du polymère, de préférence en utilisant des méthodes chimiométriques multivariées.

Pour les mesures directes d'intensité de raies du spectre Raman on peut, à titre d'exemples, mesurer les aires ou les hauteurs respectives suivantes :

- d'une part, à environ $1635 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$, raie associée à la vibration d'étirement de la double liaison carbone-carbone des monomères libres non encore (co)polymérisés,
- et d'autre part, à environ $1660 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$, raie associée aux vibrations d'étirement des double liaisons carbone-carbone incorporées dans la chaîne principale du polymère lorsque le mélange monomère contient au moins un composé diénique.

Par méthodes chimiométriques multivariées, on entend les techniques d'analyses multivariées connues de l'homme du métier telles que :

- la technique des moindres carrés partiels ("Partial Least Squares"),
- la technique d'analyse par "réseau de neurones".

On peut notamment se référer à ce sujet au document "Partial Least Squares Methods for Spectral Analyses" par Haaland D.M. et Thomas E.V., Anal. Chem. 1988, 60, 1193.

Selon une variante avantageuse de l'invention, le suivi direct en ligne est effectué en calculant les concentrations de monomère(s) libre(s) et du polymère obtenu par des méthodes d'analyses chimiométriques multivariées, ce calcul étant effectué par un ordinateur ayant en mémoire les équations établissant une corrélation entre les spectres Raman et les concentrations de monomère(s) libre(s) et du polymère obtenu et, les spectres Raman mesurés étant introduits dans ladite mémoire afin de calculer les concentrations de monomère(s) libre(s) et du polymère obtenu lors de la polymérisation.

En général, la fréquence des mesures enregistrées est adaptée en fonction de la vitesse d'évolution des données de procédé. Par exemple, les enregistrements sont réalisés à des intervalles compris entre 1 seconde et 30 minutes et, de préférence, entre 10 secondes et 10 minutes.

Comme monomères éthyléniquement insaturés, on utilise en général les monomères choisis dans le groupe constitué :

- du styrène et/ou ses dérivés, notamment les dérivés tels que l'alphaméthylstyrène ou le vinyltoluène ;
- 5 - des diènes tel que le butadiène, l'isoprène, le 2-chloro-1,3 butadiène ;
- des esters (méth)acryliques, ce terme désignant les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcools en C₁-C₁₂ hydrogénés ou fluorés, de préférence C₁-C₈, notamment l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylehexyle, l'acrylate de tert-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle ;
- 10 - des nitriles vinyliques, de préférence ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, tel que l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile ;
- des esters vinyliques d'acide carboxylique tels que l'acétate de vinyle, le versatate de vinyle, le propionate de vinyle ;
- 15 - des halogénures de vinyle ;
- et leur mélange.

D'autres monomères éthyléniquement insaturés, seuls ou en mélanges, (co)polymérisables avec les monomères ci-dessus, sont choisis dans le groupe constitué par :

- les acides mono- et di-carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique ;
- les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques précités avec des alcanols, de préférence ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et leurs dérivés N- substitués ;
- 25 - les amides des acides carboxyliques insaturés tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide, le méthacrylamide, et les N-alkylacrylamides ;
- les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium tels que l'acide vinylsulfonique, l'acide vinyl-benzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido méthylpropane-sulfonique, le 2-sulfoéthylène-méthacrylate ;
- 30 - les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tels que par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl-acrylate ou diméthyl-aminoéthyl-méthacrylate, le
- 35

ditertiobutylaminoéthyl-acrylate ou le ditertiobutylamino-éthyl-méthacrylate, le diméthylaminométhyl-acrylamide ou diméthylaminométhylméthacrylamide ;

- les monomères zwitterioniques tels que l'acrylate de sulfopropyl(diméthyl)amino propyle ;

5 - et leur mélange.

Selon une variante avantageuse de l'invention, le suivi direct en ligne est effectué par spectroscopie Raman à transformée de Fourier, et concerne la (co)polymérisation en émulsion aqueuse de styrène et de butadiène pour la préparation de latex type styrène-butadiène.

10

L'invention concerne également un dispositif pour le suivi direct en ligne *in situ* du procédé de préparation de latex aux propriétés prédéfinies par (co)polymérisation en émulsion de monomères éthyléniquement insaturés. Ce dispositif selon l'invention comprend :

15

(i) un réacteur comprenant au moins un moyen d'alimentation de monomères, de tensioactifs, d'amorceur de (co)polymérisation, et d'eau ;

(ii) au moins une sonde optique permettant d'analyser le contenu du réacteur ;

(iii) un spectromètre Raman ;

(iv) au moins une fibre optique

20

par laquelle un rayonnement lumineux incident de longueur d'onde comprise entre 200 nm et 1400 nm, et de préférence entre 700 nm et 1400 nm, est acheminé du spectromètre Raman vers la sonde optique,

et par laquelle la lumière diffusée par le milieu réactionnel est ré-acheminée vers le spectromètre fournissant le spectre Raman,

25

la fibre optique étant identique ou différente pour l'acheminement et le ré-acheminement ;

(v) un ordinateur, couplé au spectromètre, utilisant des méthodes d'analyse spectrale quantitative permettant de calculer à partir du spectre Raman :

a) soit les intensités (aires ou hauteurs) de raies du spectre spécifiques

30

- de monomère(s) libre(s) non (co)polymérisé(s) dans le milieu réactionnel

- et du polymère obtenu,

b) soit les concentrations de monomère(s) libre(s) non (co)polymérisé(s) dans le milieu réactionnel et du polymère obtenu à partir du spectre Raman à l'aide de méthodes d'analyses spectrales quantitatives, de préférence ces méthodes étant

35

des méthodes chimiométriques multivariées ;

(vi) et un automate de régulation dans lequel est programmé au moins un algorithme mathématique permettant de réguler les paramètres réactionnels tels que la

5 t température, la pression, la vitesse d'agitation du milieu, et l'alimentation en monomères afin de minimiser l'écart entre les données de procédé mesurées en ligne et les données de procédé de référence ; les données de procédé étant basées sur une transformation algébrique soit des intensités de raies soit des concentrations de monomère(s) libre(s) et du polymère obtenu et, les données de référence, basées sur cette même transformation algébrique, étant des données spécifiques du procédé d'obtention du latex aux propriétés prédéfinies.

10 Le spectromètre Raman utilisé est de préférence un spectromètre à transformée de Fourier (FT-Raman), et comprend une source de rayonnement lumineux, un système optique interférométrique, un détecteur, un système électronique et un système informatique.

15 Ce spectromètre permet d'obtenir des spectres Raman donnant l'intensité de la lumière diffusée en fonction du décalage en longueur d'onde par rapport au rayonnement incident.

Plus précisément, le spectromètre à transformée de Fourier comprend avantageusement :

- 20 - une source de rayonnement lumineux destinée à provoquer une diffusion lumineuse par excitation photonique des molécules,
- un système optique interférométrique servant, entre autres, à filtrer la diffusion Rayleigh et à moduler le signal diffusé, modulation réalisée grâce à l'établissement d'interférences entre deux rayonnements lumineux,
- un détecteur transformant l'énergie lumineuse en énergie électrique,
- 25 - un système électronique qui a pour fonction, entre autres, de transformer le signal analogique en signal numérique utilisable par le système informatique,
- et un système informatique servant, entre autres, à piloter le spectromètre, à effectuer l'acquisition des données et à effectuer le traitement des données dont en particulier la transformée de Fourier inverse fournissant le spectre Raman.

30 Le calculateur couplé au spectromètre effectue un traitement des données mettant en oeuvre des mesures de l'intensité (aire ou hauteur) de certaines raies spécifiques du spectre de diffusion Raman ou une analyse chimiométrique de préférence multivariable. Cette analyse chimiométrique permet de déterminer à la fois les concentrations de monomère(s) présent(s) et du polymère. Dans ce dernier cas, le calculateur a en
35 mémoire les équations établissant une corrélation entre les spectres Raman obtenus et la composition chimique du latex en cours de polymérisation. Ainsi, les spectres Raman

mesurés sont introduits dans ladite mémoire et la composition chimique du latex en cours de polymérisation est alors calculée.

Le calculateur et le système informatique du spectromètre Raman peuvent former deux entités différentes et séparées, ou une seule entité.

5 La source de rayonnement lumineux utilisée pour l'irradiation incidente est monochromatique. Il s'agit de préférence d'un laser. On peut citer comme exemple de lasers possibles un laser à argon ionisé (514,5 nm) ou avantageusement un laser Nd : YAG (1064 nm). En général, la source de rayonnement lumineux émet une irradiation de longueur d'onde comprise entre 200 nm et 1400 nm, et de préférence entre
10 700 nm et 1400 nm.

Les sondes optiques pour l'analyse du contenu du réacteur peuvent être trouvées dans le commerce. A titre d'exemple, on citera la sonde RAMPROBE de la société BRUKER OPTIK (Allemagne). La sonde optique d'analyse est positionnée directement à proximité du réacteur indifféremment, soit au contact du milieu réactionnel, soit placée
15 derrière une fenêtre de façon à ce qu'il n'y ait aucun contact physique entre ladite sonde et le milieu réactionnel.

Toutefois, il est recommandé que la sonde optique soit positionnée de telle sorte qu'elle soit noyée dès le début de la polymérisation ; dans ces conditions, les mesures de suivi effectuées sont représentatives du procédé en cours.

20 La sonde optique disposée dans le réacteur est capable de résister aux pressions élevées développées en cours de polymérisation et aux dépressions appliquées avant polymérisation en vue d'éliminer l'oxygène du réacteur. En outre, la sonde doit être parfaitement étanche afin d'exclure toute fuite de monomère gazeux.

La sonde optique comporte de plus, de préférence, un ou plusieurs moyens destinés
25 à atténuer et/ou à éliminer le(s) spectre(s) interférant(s). Ces moyens sont, notamment un premier moyen destiné à éliminer le spectre Raman produit par la fibre optique transportant l'irradiation incidente, et un deuxième moyen destiné à atténuer la diffusion Rayleigh des molécules sondées. En général, ces moyens sont des filtres optiques choisis notamment parmi les filtres holographiques, les filtres diélectriques et les filtres
30 dichroïques.

L'automate de régulation est un appareil programmable constitué d'au moins un algorithme mathématique de régulation, ledit appareil étant en liaison avec le calculateur couplé au spectromètre Raman, permet d'agir en continu sur les paramètres du procédé pour reproduire de préférence un profil de conversion instantanée prédéterminé.

35 A titre d'exemple de fibres optiques pouvant être utilisées dans le cadre de l'invention, on peut citer les fibres de la société CIC Photonics Inc./USA, de la société

C Technologies Inc./USA, de la société Sensotron Inc./USA, et de la société Dow Corning/USA.

5 Ces fibres sont habituellement des fibres de silice ou tout autre matériau ayant une faible section efficace de diffusion Raman et une faible absorption optique dans la gamme de longueurs d'onde utilisée.

En général, les fibres optiques du dispositif selon l'invention comportent des ports d'entrée et de sortie individuels et séparés par lesquels sont transmis les rayonnements incidents et diffusés.

10 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer le procédé et le dispositif selon l'invention.

Exemples.

15 Les exemples ci-dessous sont réalisés dans un réacteur inox résistant à la pression, équipé d'un agitateur de type hélice et d'une contre-pale. La régulation thermique est assurée par cryothermostat qui contrôle la température d'un fluide gélitherme circulant dans une double enveloppe aménagée autour du réacteur. Les réactifs sont introduits au moyen de pompes volumétriques à membrane ; le débit de ces réactifs est contrôlé en pilotant la chute de poids des nourrices placées sur des balances.

20 Les paramètres réactionnels (débits réactifs, température et pression) sont contrôlés par un automate de régulation.

Une sonde FT-Raman (Ramprobe, Bruker Optik, Allemagne) est installée en regard d'une fenêtre aménagée au travers de la double enveloppe du réacteur, à hauteur des pales de l'agitateur. La fenêtre est en quartz (Infrasil I, Heraeus, Allemagne).

25 Un joint en caoutchouc empêche toute lumière parasite d'interférer avec le signal enregistré par la sonde, et par ailleurs permet de diriger un flux d'air pour conserver une température inférieure de 5 à 15°C à celle du réacteur.

30 La sonde est reliée à un spectromètre Raman à transformée de Fourier (RFS 100/S, Bruker Optik, Allemagne) par une première fibre optique (sens aller) de transmission de l'irradiation laser incidente, et par une deuxième fibre optique (sens retour) de transmission de la diffusion Raman.

35 Le spectromètre est relié à un ordinateur dans lequel sont stockées les équations de corrélations et l'algorithme de traitement chimiométrique des spectres Raman. Les concentrations des réactifs (monomères, polymères, eau, ...), déterminées grâce à l'analyse chimiométrique multivariable des spectres Raman du latex, sont transmises à l'algorithme de contrôle implanté dans l'automate de régulation.

Exempl 1: Mise au point de la méthode d'analyse en ligne à partir des spectres Raman, pour la mesure de la concentration en monomères libres et de la concentration en polymère obtenu.

- 5 La méthode d'analyse est établie pour une réaction de polymérisation en émulsion styrène/butadiène/acide acrylique.

A. Mode opératoire de la polymérisation.

Les charges de réactifs sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

10

Fraction	Ingrédients	Masse (g.)
	Eau	1600
	Persulfate de sodium	12,1
A	Hydrogénocarbonate de sodium	11,5
	Hydroxyde de sodium	10,6
	Anionie surfactant	4,5
	Acide acrylique	63
	Butadiène	117
	Styrène	144
	Styrène	810
B	Butadiène	657
	Ter-dodecylmercaptan	18
C	Persulfate de sodium	6,5
	Eau	150

- 15 La fraction A est chargée à l'exception du styrène et du butadiène à une température de 30°C ; après avoir purgé le réacteur à l'azote, le mélange styrène et butadiène de la fraction A est chargé et la température est portée de 30°C à 75°C en 1 h. Dès que la température de 75°C est atteinte, la fraction B est additionnée sur 6h tout en contrôlant la température du réacteur à 75°C. Le milieu est maintenu à cette même température pendant 6 h supplémentaires pendant lesquelles la fraction C est introduite. Le réacteur est ensuite refroidi à température ambiante et dégazé.

20

B. Analyse de la polymérisation.

Pendant la polymérisation, toutes les 30 mn des échantillons de latex sont prélevés sous pression et analysés par gravimétrie pour déterminer la concentration en polymère

Cp, et par chromatographie gazeuse pour déterminer la concentration résiduelle en monomère Cm.

En parallèle, des spectres Raman sont enregistrés tous les 6 mn dans les conditions suivantes : 200 scans et 8 cm^{-1} de résolution. Ils sont stockés dans le 5 calculateur puis analysés et comparés aux données de concentrations obtenues "off-line".

Un logiciel de chimiométrie basé sur la méthode PLS (Partial Least Squares) permet d'obtenir un jeu d'équations de corrélation servant à calibrer la méthode d'analyse.

C. Résultats

10 On obtient avec précision les concentrations en réactifs à partir des spectres Raman obtenus comme cela est illustré sur les figures 1 et 2 :

- figure 1 [abscisse : concentration en styrène mesurée par chromatographie "off-line" (ppm / masse de latex); ordonnée : concentration en styrène prédite par la calibration (ppm / masse de latex)]
- 15 - et figure 2 [abscisse : concentration en polymère mesurée par gravimétrie "off-line" (% massique / masse de latex); ordonnée : concentration en polymère prédite par la calibration (% massique / masse de latex)].

Exemple 2: Validation des méthodes d'analyse en ligne de l'exemple 1.

20

A. polymérisation.

La polymérisation effectuée dans l'exemple 1 est reproduite à l'identique, hormis que le taux de persulfate est doublé.

25 B. Analyse en ligne de la polymérisation.

Les spectres Raman enregistrés toutes les 6 mn sont traités en ligne dans le calculateur avec les équations de corrélation déterminées dans l'exemple 1, de façon à calculer les concentrations en monomère(s) et en polymère. De la même façon que dans l'exemple 1 des prélèvements sont effectués "off-line" pour analyser les concentrations 30 en polymère et en monomère(s).

C. Résultats

Les concentrations en fonction du temps sont données figure 3 [abscisse : temps de la réaction en mn ; ordonnée : carré blanc : concentration de styrène mesurée par

chromatographi gazeus "off-line" (ppm / masse de latex) ; losang foncé : concentration d styrène prédite par la calibration (ppm / masse de lat x)).

5 Cet exemple illustre l'aptitude du dispositif à mesurer la concentration des-réactifs en continu à partir des spectres Raman,acquis en ligne, à partir des-équations de corrélation établies dans l'exemple 1.

Exemple 3: Mesure de la concentration en monomères libres par la méthode d'analyse en ligne de l'exemple 1.

10

A. Modes opératoires de polymérisations.

Exemple 3a:

15 Les charges des réactifs sont indiquées dans le tableau ci-dessous. La fraction A est chargée dans le réacteur à 30°C. Le réacteur est ensuite purgé à l'azote et sa température est amenée à 85°C en une heure. La fraction B est alors introduite en 260 mn et la fraction C en 420 mn.

Enfin le réacteur est refroidi à température ambiante et dégazé. . Le réacteur est agité à la vitesse de 175 tours / mn pendant toute la durée de l'essai.

Fraction	Ingrédients	Masse (g.)
A	Eau	1600
	Latex à 30% d'extrait sec	23
	EDTA	0,4
	acide acrylique	63
B	Styrène	1152
	Butadiène	576
	Ter-dodécylmercaptan	18
C	Eau	250
	Persulfate de sodium	18
	Anionic surfactant	10

20

Exemple 3b :

Le mode opératoire de l'exemple 3b est identique à celui de l'exemple 3a ,à l'exception de la vitesse d'agitation qui est de 225 tours / mn.

25

Exemple 3c :

Le mode opératoire de l'exemple 3c est identique à celui de l'exemple 3a ,à l'exception de la vitesse d'agitation qui est de 275 tours / mn.

B. Analyse des polymérisations.

- 5 (i) Pour ces 3 exemples 3a, 3b et 3c, les spectres Raman sont enregistrés et traités en ligne toutes les 6 mn dans les conditions décrites à l'exemple 2, de façon à calculer les concentrations en monomère(s) et en polymère.

Les calculs de concentration en styrène par rapport au temps sont donnés figure 4.

- 10 Le temps de la réaction en mn est en abscisse. Les carrés blancs correspondent à les concentrations en styrène de l'exemple 3a (ppm / masse de latex) ; les losanges blancs sont pour les concentrations en styrène de l'exemple 3b (ppm / masse de latex) ; et les cercles blancs représentent les concentrations en styrène de l'exemple 3c (ppm/masse de latex)]

- 15 La concentration en polymère par rapport au temps est donnée figure 5 [abscisse : temps de la réaction en mn ; ordonnée : carré blanc : concentration en polymère de l'exemple 3a (%massique/masse de latex) ; losange blanc : concentration en polymère de l'exemple 3b (%massique/masse de latex) ; cercle blanc : concentration en polymère de l'exemple 3c (%massique/masse de latex)].

20

- (ii) Parallèlement, la pression régnant dans le ciel gazeux du réacteur est enregistrée pour ces 3 exemples.

- 25 Les pressions en fonction du temps sont données figure 6 pour la première heure de polymérisation [abscisse : temps de la réaction en mn ; ordonnée : carré blanc : pression durant l'exemple 3a (bars) ; losange blanc : pression durant l'exemple 3b (bars) ; cercle blanc : pression durant l'exemple 3c (bars)].

- 30 La pression dans le ciel gazeux est un indicateur qualitatif de l'avancement de la polymérisation dans le cas des latex styrène / butadiène : elle est d'autant plus élevée que la conversion est basse.

30

C. Résultats.

- 35 D'après la figure 4, on constate a priori que pendant la première heure plus la vitesse d'agitation est faible, plus la concentration en styrène libre est faible. Ceci signifierait que la conversion instantanée des monomères est d'autant plus forte que la vitesse d'agitation est faible.

Toutefois, ce point est totalement contredit par les données de la figure 6. En effet, sur cette figure, on constate que la pression n'est pas plus basse au début de l'essai 3a

que de l'essai 3c. Les pressions sont en effet pratiquement équivalentes : ce qui signifie que la conversion n'est donc pas plus forte pendant la première heure pour l'exemple 3a.

5 Ceci est d'ailleurs confirmé par la figure 5 où sont représentées les variations de la concentration en polymère estimée à partir de la mesure Raman pour ces 3 mêmes essais, c'est à dire, la concentration en polymère, et donc aussi la conversion, est la même au cours des 3 essais en question.

10 Ces trois exemples montrent donc que si la qualité de l'agitation n'est pas suffisante pour assurer l'homogénéité du réacteur (par exemple une partie des monomères peut flotter à la surface du milieu réactionnel), la mesure correcte de la concentration en monomère(s) n'est pas possible. Ainsi, si l'on suit uniquement la mesure de la concentration de monomère(s) libre(s), on estime à tort que la conversion instantanée est forte par rapport aux données de référence X_i^0 , ce qui va conduire à prendre des actions de correction erronées dans le cas d'une régulation. C'est à dire, l'introduction
15 trop rapide ou trop lente de la fraction B, ce qui ne permet pas de garantir la reproductibilité du procédé et la qualité finale du latex.

Exemple 4: Mesure de la concentration en polymère obtenu par la méthode d'analyse en ligne de l'exemple 1.

20

A. Modes opératoires de polymérisations.

Exemple 4a:

Le mode opératoire de polymérisation est identique à celui de l'exemple 1.

Exemple 4b :

25 Le mode opératoire de polymérisation est identique à celui de l'exemple 1. Toutefois, la pompe devant introduire la fraction B n'a pas fonctionné correctement pendant une partie de la polymérisation (débit irrégulier).

30 On constate la différence de comportement de la pompe sur la figure 7 [abscisse : temps (mn) ; ordonnée : carré blanc : perte de poids (g) de la nourrice contenant la fraction B durant l'exemple 4a ; losange foncé : : perte de poids (g) de la nourrice contenant la fraction B durant l'exemple 4b. La perte de poids est régulière dans le cas de l'exemple 4a alors que des oscillations sont visibles dans le cas de l'exemple 4b.

B. Analyse des polymérisations.

Les spectres Raman enregistrés toutes les 6 mn sont traités en ligne dans le calculateur avec les équations de corrélations déterminées dans l'exemple 1, de façon à calculer les concentrations en monomère(s) et en polymère.

5

Les calculs de la concentration en polymère en fonction du temps sont donnés figure 8 [abscisse : temps de la réaction (mn) ; ordonnée : carré blanc : concentration en polymère pour exemple 4a (% massique / latex) ; losange foncé : concentration en polymère pour exemple 4b (% massique / latex)].

10

Les calculs de concentration en styrène en fonction du temps sont donnés figure 9 [abscisse : temps de la réaction (mn) ; ordonnée : carré blanc : concentration en styrène durant l'exemple 4a (ppm / latex) ; losange foncé : concentration en styrène durant l'exemple 4b (ppm / latex)].

15

C. Résultats.

Sur la figure 8, les courbes de l'exemple 4a et de l'exemple 4b se superposent.

La mesure en ligne de la concentration en polymère dans le latex ne fait donc pas apparaître la différence des modes opératoires des exemples 4a et 4b (fonctionnement de la pompe).

20

Cette mesure ne permet pas d'anticiper sur les corrections nécessaires permettant d'obtenir des latex identiques dans les exemples 4a et 4b. Elle peut donc difficilement rendre compte à elle seule sur l'instant d'événements momentanés tels qu'un fonctionnement temporaire inadéquat d'une pompe d'alimentation.

25

Cet exemple montre que la seule mesure en ligne de la concentration en polymère ne permet pas de garantir la reproductibilité du procédé et la qualité finale du latex.

30

Exemple 5: Mesure simultanée de la concentration en monomères libres et polymère obtenu selon la méthode de l'exemple 1.

Une série d'expériences, 5-1 à 5-10, est réalisée en reproduisant le mode opératoire de polymérisation de l'exemple 1.

L'analyse en ligne de la concentration en monomère et en polymère est effectuée dans des conditions identiques à celles de l'exemples 2. Les données de procédé Xi (conversion instantanée) et Xc (conversion cumulée) définies précédemment et

35

calculées à partir des concentrations C_m et C_p mesurées simultanément en ligne, sont tracées sous la forme courbe $X_i = f(X_c)$.

On obtient ainsi 10 courbes correspondant aux 10 essais de polymérisation. Les 10 courbes diffèrent de par la variabilité expérimentale inhérente au procédé. On cherche à établir une bande de confiance autour de la courbe de référence à partir de ces 10 essais, que l'on appellera indice de dispersion (ID). Pour cela on procède comme suit : la courbe de référence est calculée par ajustement à partir des 10 courbes expérimentales $X_i = f(X_c)$ des essais 5-1 à 5-10 ; c'est donc une courbe moyenne dite de référence $X_i^0 = f(X_c^0)$.

On construit une bande de confiance en calculant au préalable une estimation de l'erreur pure à partir de tous les résultats expérimentaux en appliquant la méthodologie décrite dans l'ouvrage suivant : Draper N.R., Smith H., Applied Regression Analysis, Second Edition, Wiley, 1981.

On calcule ainsi les limites hautes et basses de la bande de confiance simultanée de la courbe de référence. Le niveau de confiance choisi est de 99% (en d'autres termes, pendant une polymérisation, la valeur des données de procédé à l'instant considéré se situe à l'intérieur de la bande de confiance, cela signifie que la probabilité pour que le déroulement de la polymérisation ne soit pas significativement différent de celui correspondant à la courbe de référence est supérieure à 0.99).

L'indice de dispersion (ID) est l'aire de la bande de confiance calculée sur le domaine défini par une abscisse (X_c) variant de 0 à 1 et une ordonnée (X_i) variant de 0 à 1. On multiplie cette valeur brute par 1000. Plus l'ID est petit, moins le procédé est dispersé et en conséquence plus ce procédé est reproductible, donc plus fiable. Les calculs ont été effectués avec les modules SAS/STAT et SAS/IML du logiciel SAS version 6.12, (SAS Institute, USA). Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Exemple 6. Procédé selon l'invention : mesure simultanée en ligne de la concentration en monomères libres et polymère obtenu selon la méthode de l'exemple 1 et régulation en ligne.

La série d'essais 6-11 à 6-20 est réalisée de façon identique à la série de l'exemple 5. Toutefois, la fraction B n'est plus introduite selon un profil prédéterminé ; en effet, un algorithme de contrôle est programmé dans l'automate de régulation pour piloter l'alimentation des monomères de la fraction B, de façon à minimiser l'erreur entre la courbe $X_i = f(X_c)$, et la courbe de consigne $X_i^0 = f(X_c^0)$.

L'algorithme de contrôle est basé sur une régulation de type PID ("régulation proportionnelle, intégrale et différentielle"). De la même façon, que pour la série d'essais

5-1 à 5-10, la méthode statistique présentée précédemment est utilisée pour calculer la bande de confiance sur les 10 essais et en déduire l'indice de Dispersion (ID). Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

5

Référence des essais	Indice de dispersion (ID)
5-1 à 5-10 (sans régulation en ligne)	87
6-11 à 6-20 (<u>avec</u> régulation en ligne)	50

10

La comparaison des séries d'essais de l'exemple 5 et de l'exemple 6 fait apparaître un indice de dispersion (ID) beaucoup plus faible lorsque la polymérisation est conduite avec un contrôle en ligne, rendu possible grâce à l'analyse en ligne FT-Raman : le nouveau procédé faisant l'objet de l'invention est donc beaucoup plus reproductible et garantit de ce fait un niveau de performances constant.

REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation d latex aux propriétés prédéfini s par (co)polymérisation en émulsion d'au moins une espèce de monomères éthyléniquement insaturés,
5 caractérisé en ce que le procédé est effectué par un suivi en continu *in situ* de la (co)polymérisation comprenant les étapes suivantes :
 - (i) on émet dans l'émulsion un rayonnement lumineux incident compris dans la bande spectrale située entre 200 nm et 1400 nm, et de préférence entre 700 nm et 1400 nm,
 - 10 (ii) on capte et on transmet à un spectromètre Raman la lumière diffusée par le milieu réactionnel,
 - (iii) on détermine le spectre Raman, portant l'énergie de la lumière diffusée en fonction du décalage en longueur d'onde par rapport au rayonnement lumineux incident,
 - 15 (iv) on calcule :
 - a) soit les intensités (aires ou hauteurs) de raies du spectre spécifiques :
 - de monomère(s) libre(s) non (co)polymérisé(s) dans le milieu réactionnel ,
 - et du polymère obtenu,
 - b) soit les concentrations de monomère(s) libre(s) non (co)polymérisé(s) dans le milieu réactionnel et du polymère obtenu à partir du spectre Raman à l'aide de
20 méthodes d'analyses spectrales quantitatives, de préférence ces méthodes étant des méthodes chimiométriques multivariées ;
 - (v) on calcule les données de procédé à partir soit des concentrations de monomère(s) libre(s) et du polymère obtenu, soit des intensités (aires ou hauteurs) de raies du spectre spécifiques de monomère(s) libre(s) dans le milieu
25 réactionnel et des intensités (aires ou hauteurs) de raies du spectre spécifiques du polymère obtenu ;
 - (vi) on compare ces données de procédé avec des données de référence spécifiques du procédé d'obtention du latex aux propriétés prédéfinies ;
 - 30 (vii) et on régule les paramètres réactionnels tels que la température, la pression, l'agitation du milieu et l'alimentation en monomères afin de minimiser l'écart entre les données de procédé mesurées en ligne et les données de procédé de référence.
- 35 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le spectromètre Raman est à transformée de Fourier ou à optique dispersive, de préférence à transformée de Fourier (FT-Raman).

3. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le latex résulte de la (co)polymérisation en émulsion de monomères éthyléniquement insaturés, choisis dans le groupe constitué :

- 5 - du styrène et/ou de ses dérivés, notamment les dérivés tels que l'alphaméthylstyrène ou le vinyltoluène ;
- des diènes tels que le butadiène, l'isoprène, le 2-chloro-1,3 butadiène ;
- des esters (méth)acryliques, ce terme désignant les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcools en C₁-C₁₂ hydrogénés ou fluorés, de
10 préférence C₁-C₈, notamment l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylehexyle, l'acrylate de tert-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle ;
- des nitriles vinyliques, de préférence ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, tel
15 que l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile ;
- des esters vinyliques d'acide carboxylique tels que l'acétate de vinyle, le versatate de vinyle, le propionate de vinyle ;
- des halogénures de vinyle ;
- et leur mélange.

20

4. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'émulsion, en outre, comprend d'autres monomères éthyléniquement insaturés, (co)polymérisables avec les monomères de la revendication précédente, choisis parmi le groupe constitué par :

- 25 - les acides mono- et di-carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique ;
- les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques précités avec des alcanols, de préférence ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et leurs dérivés N- substitués ;
- 30 - les amides des acides carboxyliques insaturés tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide, le méthacrylamide, et les N-alkyl-acrylamides ;
- les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium tels que l'acide vinylsulfonique, l'acide vinyl-benzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido méthylpropane-sulfonique, le 2-sulfoéthylène-
35 méthacrylate,

- les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tels que par ex mple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl-acrylate ou diméthylaminoéthyl-méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthyl-acrylate ou le ditertio butylaminoéthyl-méthacrylate, le diméthylaminométhyl-acrylamide ou diméthyl aminométhyl-méthacrylamide ;
 - les monomères zwitterioniques tels que l'acrylate de sulfopropyl(diméthyl)amino propyle ;
 - et leur mélange.
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le suivi direct en ligne est effectué en continu pour la préparation de latex styrène-butadiène, par la (co)polymérisation en émulsion aqueuse du styrène avec le butadiène.
 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le suivi direct en ligne est effectué pour la préparation de latex par (co)polymérisation en émulsion dans laquelle la phase continue est constituée d'eau.
 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on calcule l'intensité (aire ou hauteur) des raies spécifiques du spectre de diffusion Raman :
 - d'une part à environ $1635 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$, raie associée à la vibration d'étirement de la double liaison carbone-carbone des monomères libres non encore (co)polymérisés,
 - et d'autre part à environ $1660 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$, raie associée aux vibrations d'étirement des double liaisons carbone-carbone incorporées dans la chaîne principale du polymère obtenu, lorsque le mélange monomère contient au moins un composé diénique.
 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le suivi direct en ligne est effectué en calculant les concentrations de monomère(s) libre(s) et du polymère obtenu par des méthodes d'analyses chimiométriques multivariées, ce calcul étant effectué par un ordinateur ayant en mémoire les équations établissant une corrélation entre les spectres Raman et les concentrations de monomère(s) libre(s) et du polymère obtenu et, les spectres Raman mesurés étant introduits dans ladite mémoire afin de calculer les concentrations de monomère(s) libre(s) et du polymère obtenu lors de la polymérisation.

9. Composition à base de latex, susceptible d'être obtenu par un procédé de (co)polymérisation en émulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes.

5

10. Dispositif pour le suivi direct en ligne *in situ* du procédé de préparation de latex aux propriétés prédéfinies par (co)polymérisation en émulsion de monomères éthyléniquement insaturés selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 comprenant :

- 10 (i) un réacteur comprenant au moins un moyen d'alimentation de monomères, de tensioactifs, d'amorceur de (co)polymérisation, et d'eau ;
- (ii) au moins une sonde optique permettant d'analyser le contenu du réacteur ;
- (iii) un spectromètre Raman ;
- (iv) au moins une fibre optique
- 15 • par laquelle un rayonnement lumineux incident de longueur d'onde comprise entre 200 nm et 1400 nm, et de préférence entre 700 nm et 1400 nm, est acheminé du spectromètre Raman vers la sonde optique,
- et par laquelle la lumière diffusée par le milieu réactionnel est ré-acheminée vers le spectromètre fournissant le spectre Raman,
- 20 la fibre optique étant identique ou différente pour l'acheminement et le ré-acheminement ;
- (v) un ordinateur couplé au spectromètre permettant de calculer à partir du spectre Raman :
- a) soit les intensités (aires ou hauteurs) de raies du spectre spécifiques
- 25 - de monomère(s) libre(s) non (co)polymérisé(s) dans le milieu réactionnel
- et du polymère obtenu,
- b) soit les concentrations des monomère(s) libre(s) non (co)polymérisé(s) dans le milieu réactionnel et du polymère obtenu à partir du spectre Raman à l'aide de méthodes d'analyses spectrales quantitatives, de préférence ces méthodes
- 30 étant des méthodes chimiométriques multivariées ;
- (vi) et un automate de régulation dans lequel est programmé au moins un algorithme mathématique permettant de réguler les paramètres réactionnels tels que la température, la pression, la vitesse d'agitation du milieu, et l'alimentation en monomères afin de minimiser l'écart entre les données de procédé mesurées
- 35 en ligne et les données de procédé de référence ; les données de procédé étant basées sur une transformation algébrique soit des intensités de raies ou des concentrations de monomère(s) libre(s) et du polymère obtenu et, les données)

de référence, basées sur cette même transformation algébrique, étant des données spécifiques du procédé d'obtention du latex aux propriétés prédéfinies.

- 5 11. Dispositif selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'automate de régulation est un appareil programmable contenant au moins un algorithme mathématique, ledit appareil étant en liaison avec le calculateur couplé au spectromètre Raman, permet d'agir en continu sur les paramètres du procédé pour reproduire un profil de conversion instantanée prédéterminé.
- 10 12. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que le spectromètre Raman est à transformée de Fourier et comprend une source de rayonnement lumineux, un système optique interférométrique, un détecteur, un système électronique et un système informatique.
- 15 13. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que la sonde optique est positionnée directement à proximité du réacteur dans lequel la (co)polymérisation a lieu, indifféremment
- 20 - soit au contact du milieu réactionnel,
- soit placée derrière une fenêtre de façon à ce qu'il n'y ait aucun contact physique entre ladite sonde et le milieu réactionnel.
- 25 14. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que la sonde comporte un ou plusieurs moyens destinés à atténuer et/ou à éliminer le(s) spectre(s) interférant(s).
- 30 15. Dispositif selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la sonde comporte un premier moyen destiné à éliminer le spectre Raman produit par la fibre optique transportant l'irradiation incidente, et un deuxième moyen destiné à atténuer la diffusion Rayleigh des molécules sondées.
- 35 16. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, caractérisé en ce que les premier et deuxième moyens sont des filtres optiques choisis notamment parmi les filtres holographiques, les filtres diélectriques et les filtres dichroïques.
17. Dispositif selon l'une des revendications précédentes 10 à 16, caractérisé en ce que la transmission des rayonnements incident et diffusé se fait par l'intermédiaire des fibres optiques comportant des ports d'entrée et de sortie individuels et séparés.

Figure 1

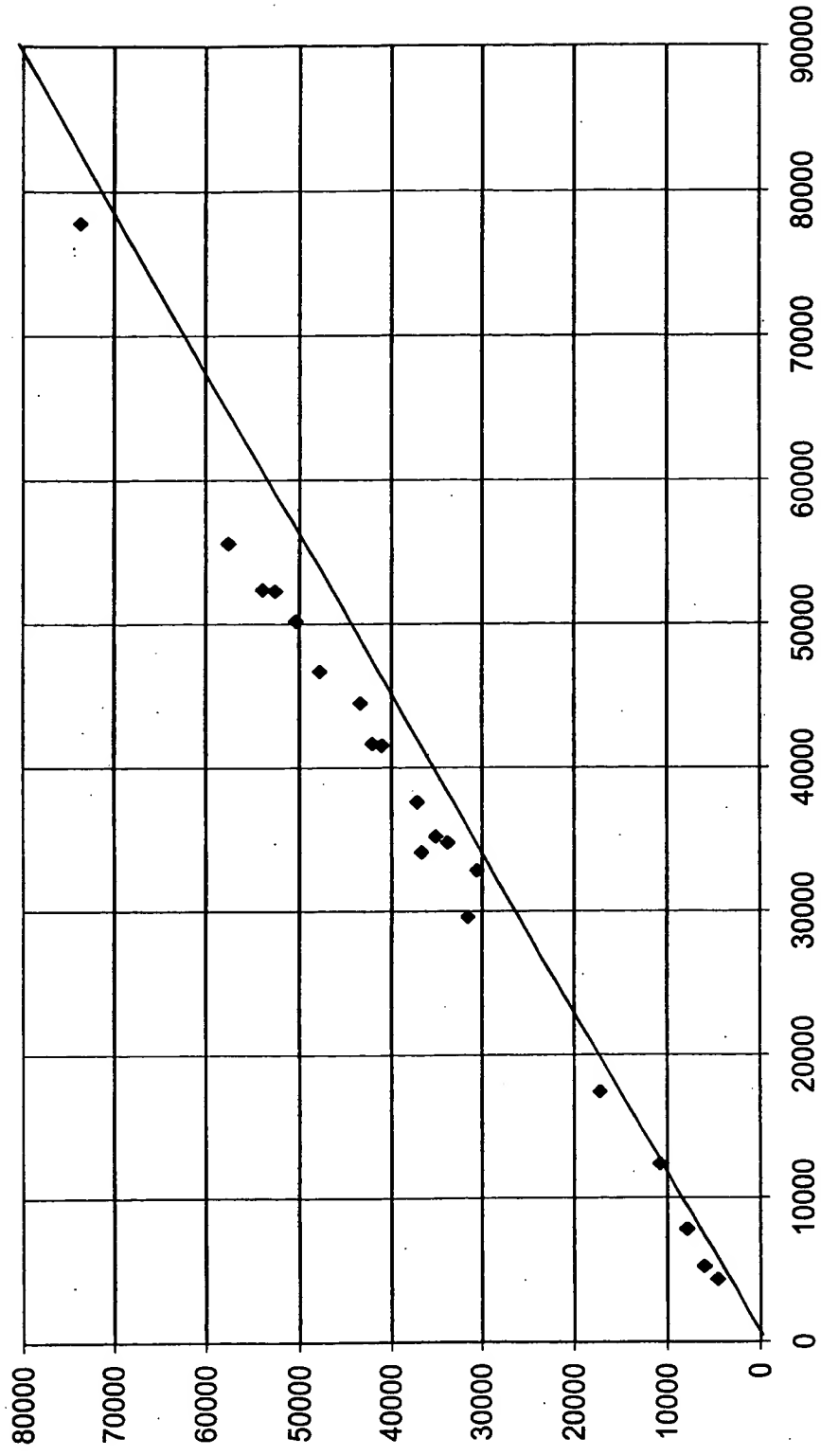


Figure 2

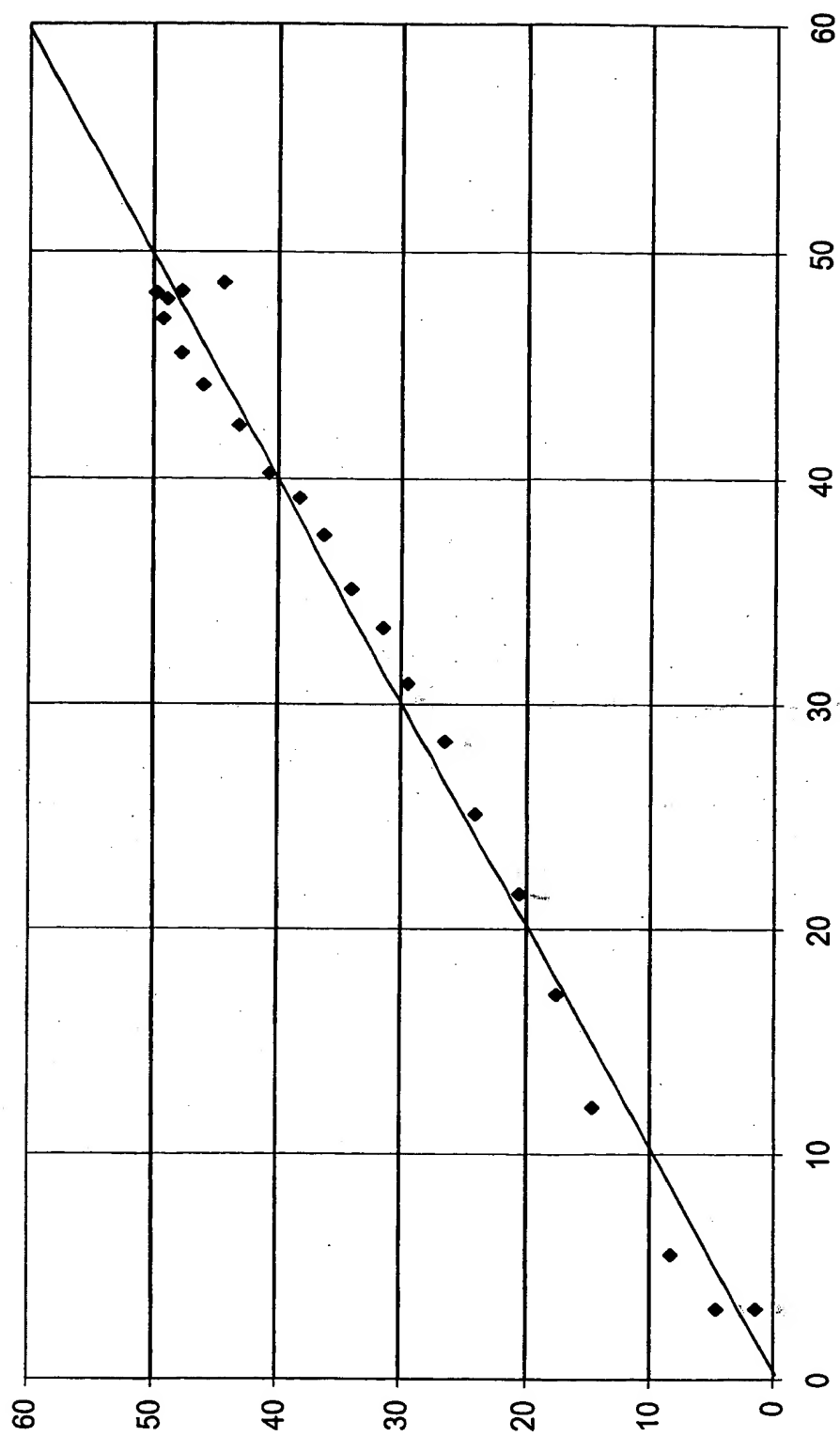


Figure 3

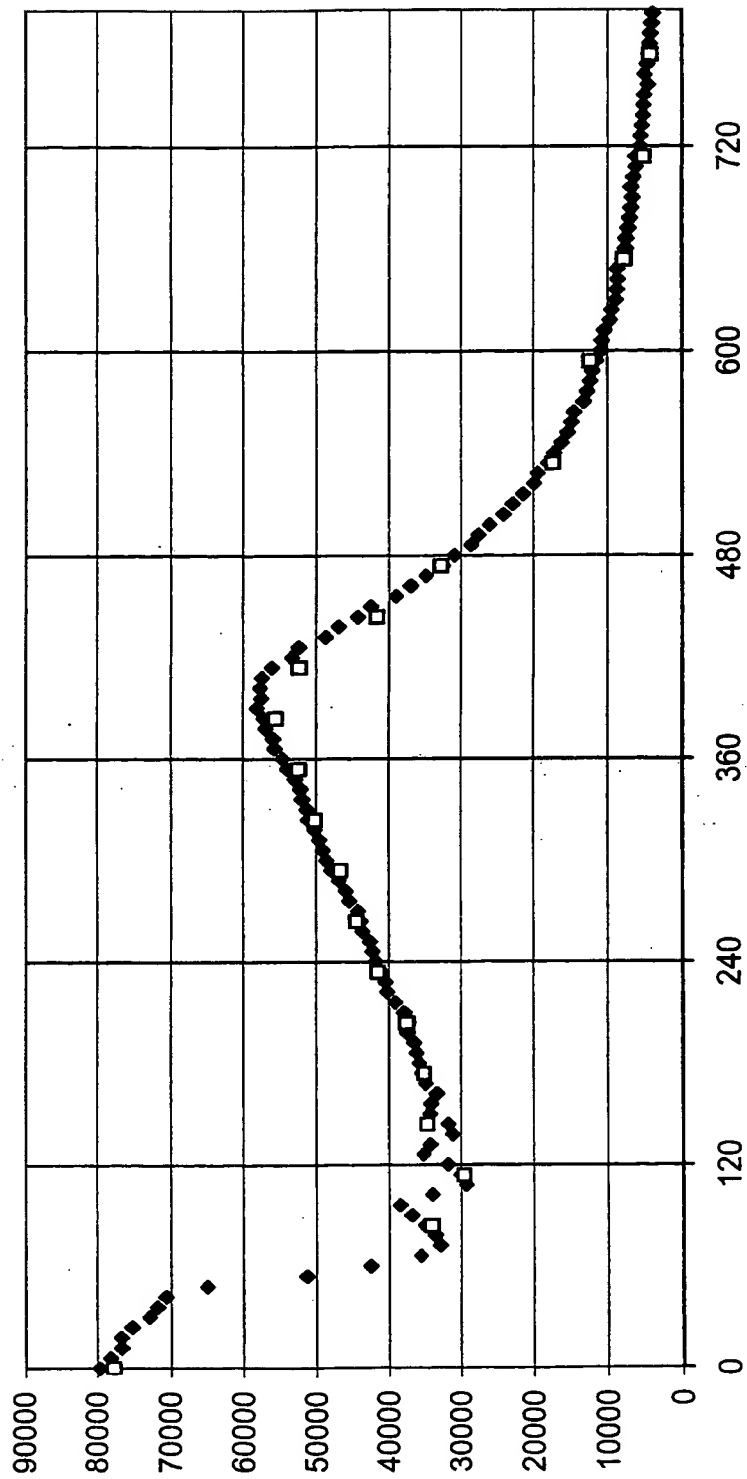


Figure 4

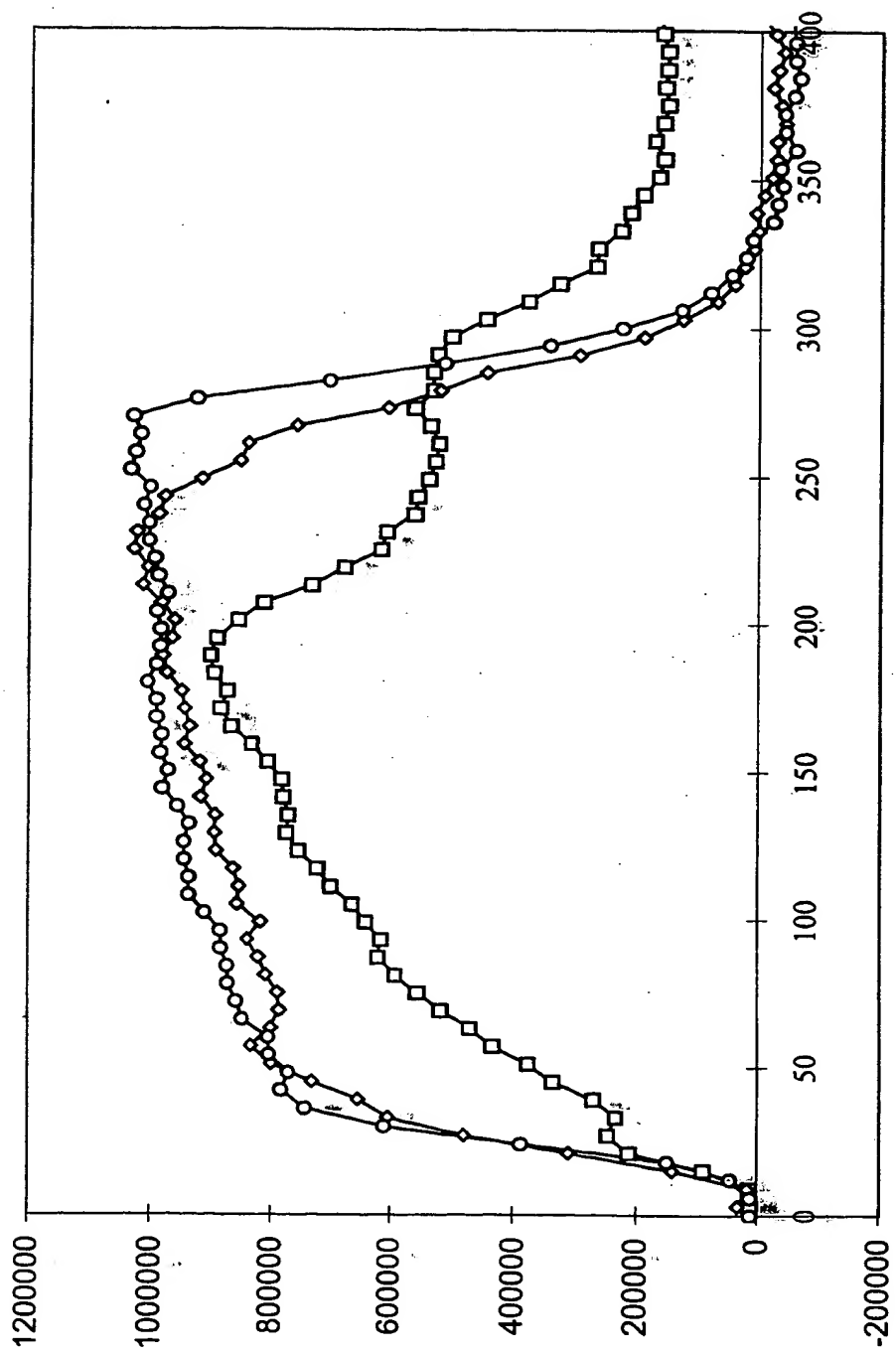


Figure 5

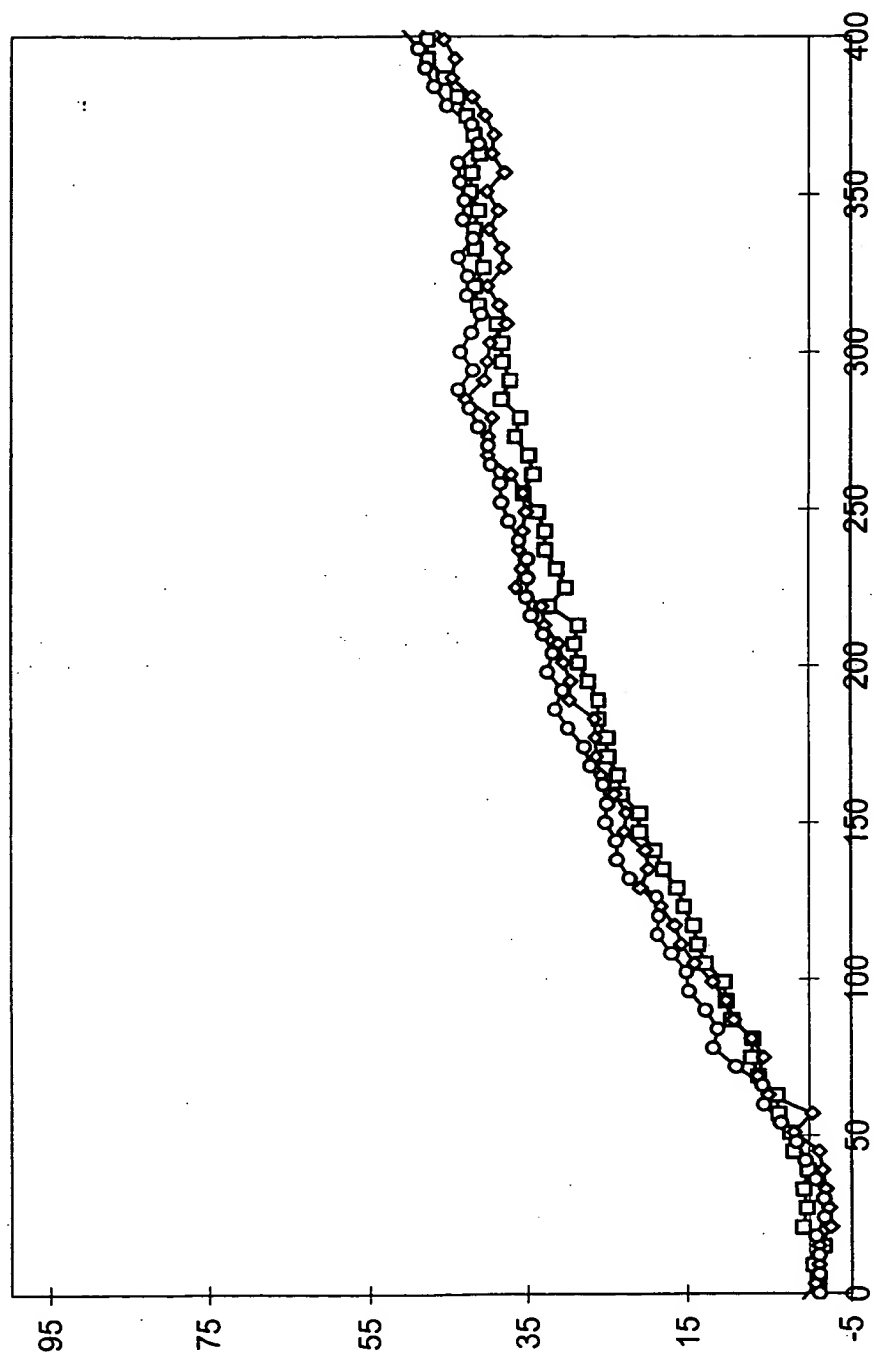


Figure 6

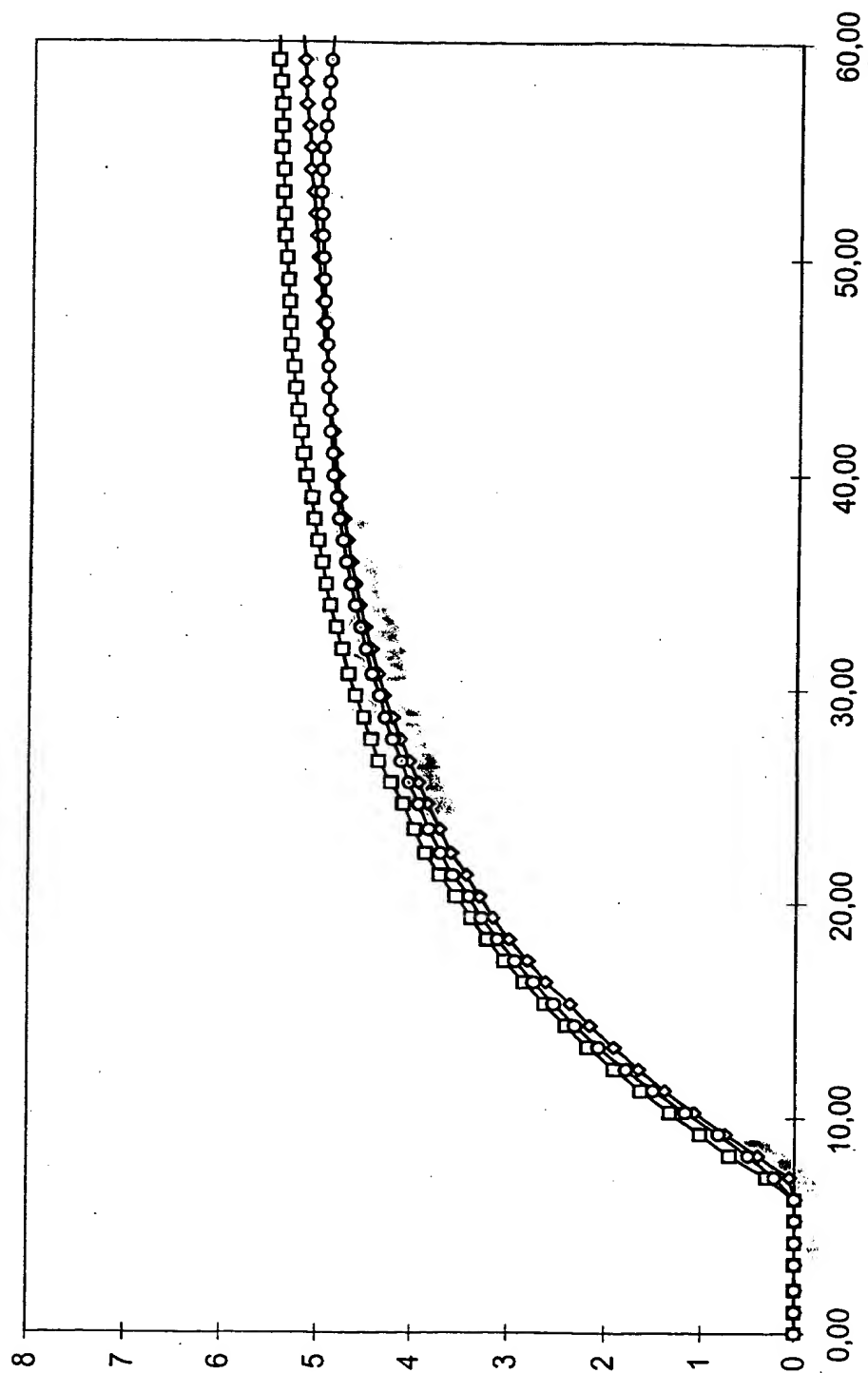


Figure 7

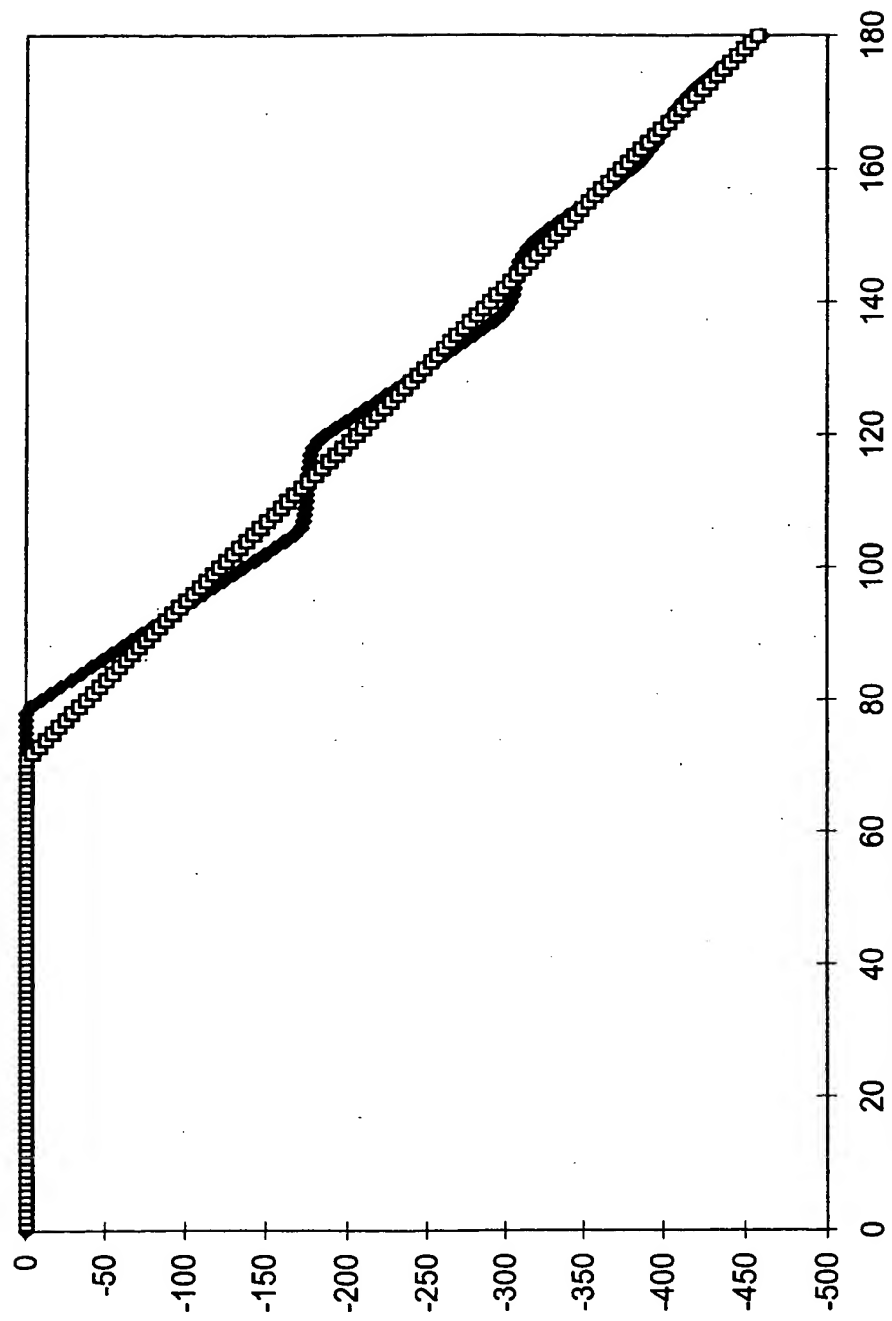


Figure 8

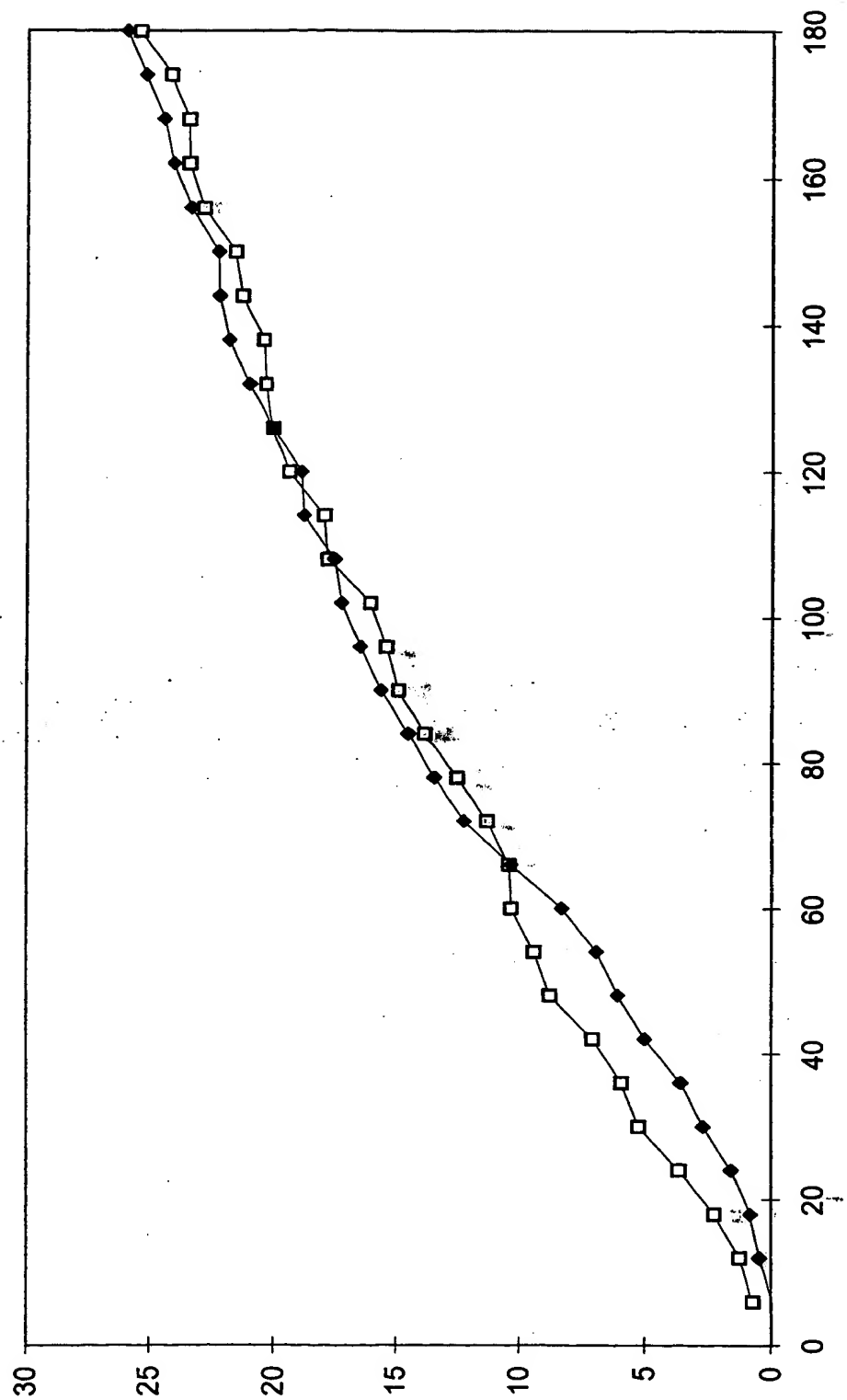
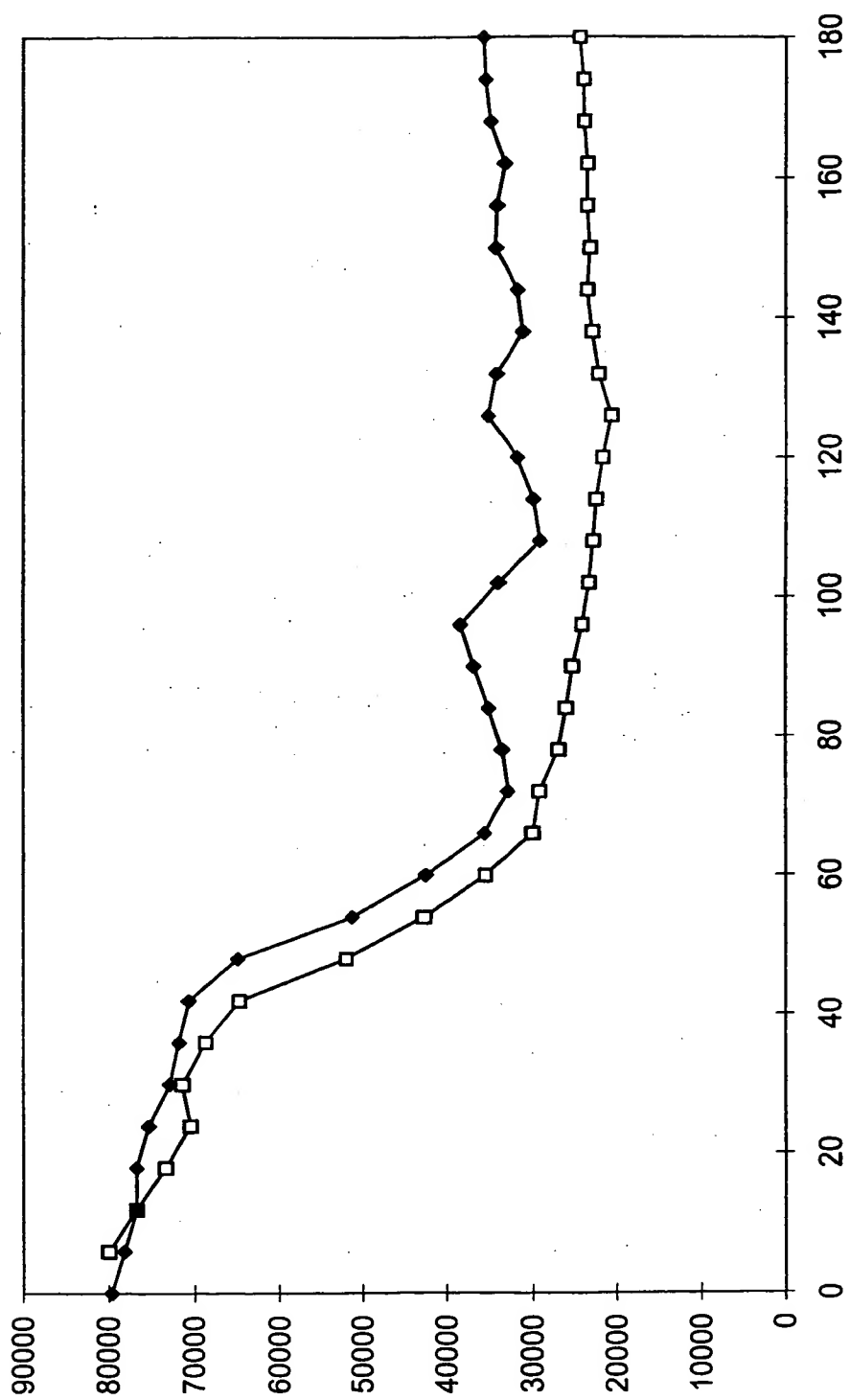


Figure 9



THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)